



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 23 895 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 23 895.5
㉑ Anmeldetag: 6. 6. 97
㉒ Offenlegungstag: 10. 12. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/42
C 08 G 18/46
C 08 G 18/73
C 08 G 18/24
C 08 G 63/06
C 08 G 63/08
C 08 G 63/664
C 08 G 63/91
C 09 D 175/06
C 08 L 75/06
D 21 H 19/28
D 21 H 19/62.

DE 197 23 895 A 1

// C08G 63/685, 63/52

㉔ Anmelder:
Lee, Yoon Jick, Dipl.-Ing., 89134 Blaustein, DE;
Seliger, Hartmut, Prof. Dr.-Ing., 89275 Elchingen, DE

㉕ Vertreter:
Weber, G., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 89073 Ulm

㉖ Erfinder:
Lee, Yoon Jick, Dipl.-Ing., 89134 Blaustein, DE;
Happ, Erwin, Dr., 89231 Neu-Ulm, DE; Seliger,
Hartmut, Prof. Dr.-Ing., 89275 Elchingen, DE

㉗ Entgegenhaltungen:
DE 1 95 08 627 A1
EP 06 96 605 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Bioabbaubare Polyesterurethane, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

㉙ Die vorliegende Erfindung betrifft bioabbaubare lineare Polyesterurethane sowie bioabbaubare quervernetzte Polyesterurethane, die aus den linearen Polyesterurethanen dadurch hervorgehen, daß sie durch Allophanat-Brücken quervernetzt sind. Durch Variation des Vernetzungsgrades können die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften im erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethan gezielt eingestellt werden, insbesondere kann dessen Bioabbaubarkeitsrate variiert werden, da mit steigendem Vernetzungsgrad der biologische Abbau langsamer erfolgt.
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane sowie deren Verwendung als Folien, Gummiformkörper, Behälter, Verpackungsmaterial, in der Galenik, als Klebstoff, Klebeband und dergleichen.

DE 197 23 895 A 1

Obwohl Kunststoffe erst seit etwa 1930 in großem Umfang hergestellt werden, sind sie heute für das moderne Leben unentbehrlich geworden. Mit der rasant expandierenden Produktion und dem zunehmenden Verbrauch von Kunststoffmaterialien ergeben sich zunehmend Probleme. Insbesondere steht hierbei die Umweltbelastung aufgrund von Plastikmüll im Vordergrund. Aus bekannten Statistiken kann man entnehmen, daß der Anteil an Plastikmüll erschreckend hoch ist: Vom städtischen Abfall gehen ca. 18% des Volumens zu Lasten von Kunststoffmaterialien, wobei etwa die Hälfte hiervon auf Verpackungsmüll entfällt. Nach wie vor ist die Entsorgung von Kunststoffmaterialien dabei äußerst problematisch, da beispielsweise bei der Verbrennung derartiger Materialien hochgiftige Dioxine entstehen können. Etwa 96% des gesamten Kunststoffmülls in den USA landet dabei auf Mülldeponien, 3% werden verbrannt und nur etwa 1% hiervon wird recycelt.

Die Suche nach einem gleichrangigen Ersatzstoff wird immer dringender, da der Kunststoffbedarf ständig wächst. Es gibt daher einen außerordentlich hohen Bedarf an biologisch abbaubaren Materialien, die gleichzeitig die Vorzüge von Kunststoffen besitzen, aber trotzdem biologisch abbaubar sind.

In den letzten Jahren wurde zunehmend versucht, diesen Bedürfnissen gerecht zu werden, aber es hat sich gezeigt, daß eine Verwirklichung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, da die geforderten Eigenschaften sich zumeist gegenseitig ausschließen.

Eine Lösungsmöglichkeit beschreibt die EP 0 696 605 A1, die ein bioabbaubares Multiblockpolymer, hergestellt durch lineare Polykondensation von zwei α,ω -Dihydroxypolyestern/-ethern mit Diisocyanat, Disäurehalogenid oder Phosgen, betrifft. Die α,ω -Dihydroxypolyester werden durch Transesterifikation von Poly-(R)-(3)-hydroxybuttersäure in Form von Biopol® gewonnen, werden also mittels Umesterungskatalysator/en unter Abbau der Esterbindungen abgebaut. Biopol® ist im Handel erhältlich und wird als bakterielles Produkt erhalten. Andere α,ω -Dihydroxypolyester werden durch ringöffnende Polymerisation von cyclischen Estern oder Lactonen, bspw. ϵ -Caprolacton mit aliphatischen Diolen, hergestellt.

Die Mikrostruktur der hergestellten Makrostoffe ergibt sich hier je nach Monomerenverteilung, wobei ausschließlich stereospezifische Strukturen hergestellt werden.

Es wird bei der Herstellung des Makrostoffs ohne als auch mit Katalysator gearbeitet, wobei $\text{SnO}(\text{Bu})_2$ oder Dibutylzinndilaurat bei Temperaturen von 100 bis 160°C eingesetzt wird.

Es werden dabei auch Polyurethane durch Umsetzung der Makrodiole mit Diisocyanat wie beispielsweise 1,6-Hexamethyldiisocyanat hergestellt, wobei die Blockpolymere aus Makrodiol und Diisocyanat – anders als in der Erfindung – immer Valeratssegmente im Endprodukt besitzen.

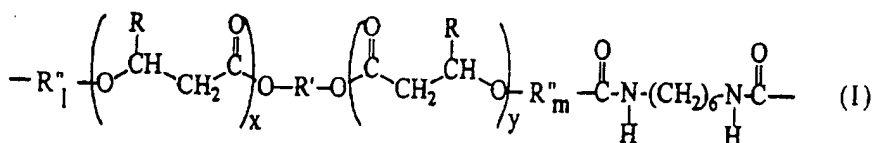
Die biokompatiblen bzw. biodegradablen Polymere finden in der EP 0 696 605 A1 als medizinische Implantate Verwendung; daher wurden hohe technische Anforderungen an das Material gestellt.

Nachteilig ist hier insbesondere, daß sowohl die Ausgangs- als auch die Endprodukte stereospezifisch sind, d. h. nur bestimmte Konfigurationen (z. B. besitzt das bakterielle Produkt nur die R-Konfiguration) vorliegen. Des weiteren sind bakterielle Polymere in der Regel aufgrund ihrer sehr regelmäßigen Kristallstruktur sehr spröde, und sind damit leicht zerbrechlich. Die polymeren Produkte der EP 0 696 605 A1 sind zwar etwas weicher, zeigen aber teilweise immer noch sprödes Verhalten. Die bakteriellen Ausgangsprodukte sind zudem relativ teuer. Darüberhinaus zeigen diese Blockpolymere unterschiedliche Verfärbungen, d. h. sie sind, wie ihre bakteriellen Ausgangsprodukte, in der Regel milchfarbig, was ihnen optisch ein unansehnliches Erscheinungsbild verleihen kann. Durch diese Nachteile werden die Einsatzgebiete bei der EP 0 696 605 A1 zumindest beschränkt.

In der DE 195 08 627 A1 wird versucht, diese Nachteile des bakteriell gewonnenen PHA-Materials zu vermeiden durch die Synthese von Polyurethanestern, aufgebaut aus Diisocyanat und Makrodiole, die ihrerseits aus Alkylenoxiden und Kohlenmonoxid dargestellt worden sind. Dieses Verfahren hat insbesondere den Nachteil, daß mit giftigen und brennbaren Gasen unter hohem Druck gearbeitet werden muß.

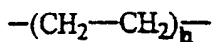
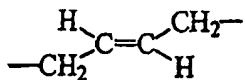
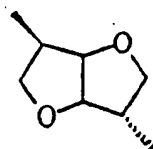
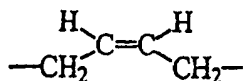
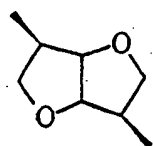
Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und verbesserte polymere Produkte zur Verfügung zu stellen, die wie Poly-3-hydroxybuttersäure biologisch abbaubar bzw. biodegradierbar sind. Die Polymeren sollten ein optisch ansprechendes Erscheinungsbild besitzen und durch ihre Eigenschaften vielseitig verwendbar sein. Ferner sollte ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das in einfacher Weise mit nicht bakteriell hergestellten Ausgangsprodukten die Herstellung dieser Polymere im großindustriellen Maßstab kostengünstig ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung bioabbaubarer linearer Polyesterurethane, die aus Einheiten der allgemeinen Formel (I) aufgebaut sind:



wobei

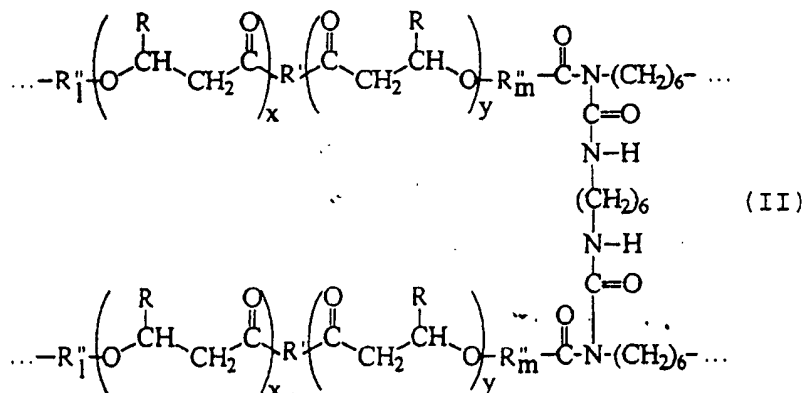
R eine C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, ist;
R' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



mit $a = 2$ bis 12 und $b = 200$ bis 3000; und

R" ein Ringöffnungsprodukt einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 7-Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder N-Benzoyloxy-D,L-serin ist;
wobei $1 \leq x+v \leq 60$ und $2 \leq l+m \leq 60$ ist.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf bioabbaubare, quervernetzte Polyesterurethane, die aus den linearen Polyesterurethanen mit Einheiten der Formel (I) dadurch hervorgehen, daß sie durch Allophanat-Brücken quervernetzt sind. Ein Fragment dieser erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethane kann hierbei folgende allgemeine Formel (II) besitzen:



wobei R, R', R'', x, y, l und \ln wie oben definiert sind.

Durch Variation des Vernetzungsgrades können die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Polysaccharids gezielt eingestellt werden, insbesondere kann dessen Bioabbaubarkeitsrate variiert werden, da mit steigendem Vernetzungsgrad der biologische Abbau langsamer erfolgt.

Die Gesamtzahl n der sich wiederholenden Einheiten, d. h. die Zahl der Einheiten gemäß der allgemeinen Formel (I) die pro Molekül vorliegen, beträgt im allgemeinen zumindest 2 und kann im Bereich bis um die 60 liegen.

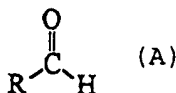
In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Parameter der allgemeinen Formeln (I) und (II) in den nachfolgend angegebenen Bereichen: $0 \leq x+y \leq 30$ und $2 \leq 1+n \leq 30$. In diesen Bereichen liegt eine gute Bioabbaubarkeitsrate vor, und die polymeren Produkte lassen sich in relativ einfacher Art und Weise verarbeiten.

Im Gegensatz zum Stand der Technik sind die erfindungsgemäßen Polyesterurethane durchsichtig und zudem elastisch. Die Verformbarkeit der erfindungsgemäßen Polyesterurethane kann vom linearen über ein teilvernetztes bis zu einem vollständig vernetzten Produkt stufenlos variiert werden. Dadurch können hochelastische, leicht verformbare bis gummiartige und wenig verformbare, gummiartige Polymere gezielt hergestellt werden.

Darüberhinaus sind die linearen Polyesterurethane thermoplastisch verarbeitbar. Die quervernetzten Polyesterurethane sind hingegen nicht thermoplastisch verarbeitbar, können aber beispielsweise durch Spritzgießen und gegebenenfalls weitere Verarbeitungsschritte, wie Schneiden oder dergleichen in die gewünschte Form gebracht werden können. Besonders vorteilhaft ist auch, daß die linearen als auch quervernetzten Polymere in organischen Lösungsmitteln löslich sind, aber nicht in Wasser. Sie sind darüberhinaus völlig transparent.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung der linearen bzw. quervernetzten Polyesterurethane, das die folgenden Schritte aufweist:

(i) Umsetzung von Bromessigsäureethylester mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel (A):

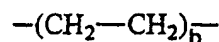
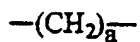
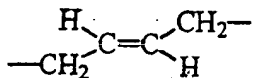
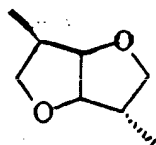
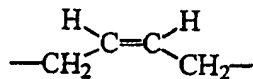
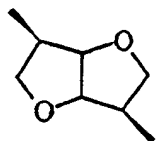


worin R für eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe steht, mit Zink/Kupfer-Katalysator in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel;

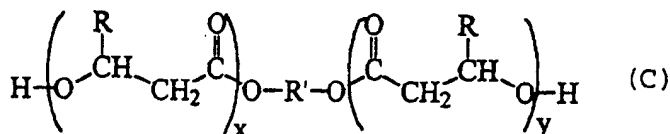
(ii) Umsetzung des entstandenen 3-Hydroxybuttersäure-Derivats mit einem α,ω-Diol der allgemeinen Formel (B):

HO-R'-OH (B)

worin R' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

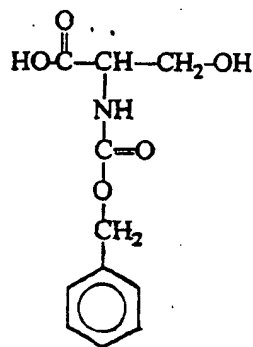


mit a = 2 bis 12 und b = 200 bis 3000; bei 80–130°C, 8–15 Stunden, in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators, unter Schutzgas zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C):

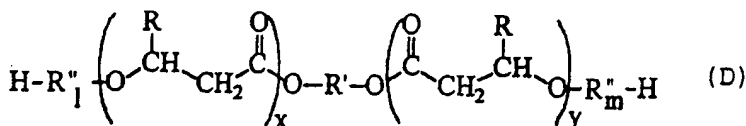


wobei R und R' wie oben definiert sind und 0 < x + y ≤ 60 ist; und für x + y = 0 das Oligodiol der allgemeinen Formel (C) das Ausgangsprodukt darstellt;

(iii) Umsetzung des Oligodiols der allgemeinen Formel (C) mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Verbindungen, bestehend aus:



ggf. in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators bei 80–130°C für 4–6 Stunden unter Schutzgas zu einem Makrodiol der allgemeinen Formel (D):



wobei R, R' und R'' wie oben definiert sind, 0 ≤ x + y ≤ 60 und 2 ≤ 1 + m ≤ 60 ist; und

(iv) Umsetzung des Makrodiols der allgemeinen Formel (D) mit 1,6-Hexyldiisocyanat bei 110–140°C für 6–15 Stunden unter Schutzgas zu einem Polyesterurethan.

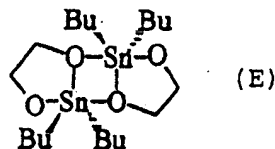
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden daher zunächst in Schritt (i) in Form einer bekannten Reformatsky-Synthese Bromessigsäureethylester mit einem Aldehyd umgesetzt. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden dabei Ausgangsprodukte eingesetzt, die nicht durch bakteriellen Abbau, wie in der EP 0 696 605 A 1, hervorgehen. Die Ausgangssubstanzen sind preiswert im Handel erhältlich.

In Schritt (ii) wird dann das entstandene Produkt mit einem α,ω -Diol der allgemeinen Formel HO-R'-OH zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C) umgesetzt, wobei das α,ω -Diol ausgewählt ist aus der Gruppe Verbindungen, bestehend aus: 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-mannit, 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-glucit, cis- oder trans-Buten-1,4-diol, aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol sowie Polyethylenglykolen.

Ausgehend von diesem Oligodiol der allgemeinen Formel (C), das für $x+y = 0$ als Ausgangsverbindung dient, wird gemäß Schritt (iii) durch Umsetzung mit einer der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder N-Benzoyloxy-D,L-serin umgesetzt, wodurch ein Makrodiol der allgemeinen Formel (D) erhalten wird.

Die angegebenen Temperatur- und Zeitintervalle der einzelnen Umsetzungsstufen verstehen sich als Bereiche, aus denen je nach den gewählten Druckverhältnissen und Reaktionsprodukten der durchzuführenden Reaktion, die geeigneten Parameter ausgewählt werden können.

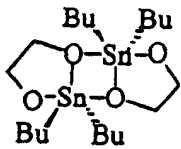
Als zu verwendender Zinnkatalysator kann jeder Zinn-Komplex eingesetzt werden, wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder dergleichen. Es hat sich insbesondere herausgestellt, daß die Verwendung des Dimeren von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan mit der chemischen Formel (E):



völlig überraschend hohe Ausbeuten bei einer geringeren Reaktionszeit ergibt, verglichen mit anderen Zinn-Komplexen als Katalysatoren, wie auch aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1

Auswirkung verschiedener Sn-Katalysatoren auf die Transesterifikationsreaktion

Katalysator	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)
Bu_2SnO	12	94,76
	10	>95
Dibutylzinndimethylat	12	22,80
Dibutylzinndilaurat	12	48,59

Schritt (ii) zur Herstellung des Oligodiols wird im erfindungsgemäßen Verfahren immer mit Zinn-Katalysator durchgeführt. Ohne Katalysator funktioniert die Umesterungsreaktion in diesem Schritt, d. h. die Abspaltung von Ethanol, praktisch nicht.

Demgegenüber kann Schritt (iii) zur Herstellung des Makrodiols sowohl mit als auch ohne Zinn-Katalysator durchgeführt werden. Die Schritt (iii)-Reaktion kann direkt nach der Schritt (ii)-Reaktion ohne Reinigung des entstandenen Produkts (Oligodiols) weitergeführt werden. Weil dann das Schritt (ii)-Produkt noch den Katalysator enthält, wird Schritt (iii) automatisch mit Katalysator durchgeführt. Die Reaktion von Schritt (iii) funktioniert aber auch ohne Katalysator. Nach der Reinigung des Oligodiols (Schritt (ii)-Produkt), z. B. aus einer Chloroform-Lösung mit Cyclohexan zwei Mal ausgefällt, erfolgt anschließend die Umsetzung zum Makrodiol, wobei in diesem Fall die Reaktion langsamer abläuft.

Als abschließender Schritt (iv) werden durch Umsetzung mit 1,6-Hexyldiisocyanat die erfindungsgemäßen Polyesterurethane erhalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können durch Einsetzen äquimolarer Mengen 1,6-Hexyldiisocyanat lineare Polyesterurethane und durch einen Überschuss an 1,6-Hexyldiisocyanat mit Allophanat-Brücken quervernetzte Polyesterurethane gebildet werden, die je nach dem Grad der eingestellten Quervernetzung andere Eigenschaften zeigen.

Das Polyesterurethan der Erfindung ist generell nicht so schnell abbaubar wie das mit bakteriologischen Ausgangsprodukten hergestellte Blockpolymer aus der EP 0 696 605 A1, welches sehr schnell abgebaut wird. Dies ist bei Langzeitanwendungen von besonderem Vorteil; zudem sind die hergestellten erfindungsgemäßen Produkte nicht stereospezifisch.

Die Erfindung bezieht sich darüberhinaus auf die Verwendung der bioabbaubaren linearen bzw. quervernetzten Polyesterurethane.

Die erfindungsgemäßen Polyesterurethane eignen sich aufgrund ihrer hohen Elastizität und Transparenz besonders für die Ausbildung von Formkörpern jedweder Art, beispielsweise für Folien, Filme, Lamine, Behälter und dergleichen. Dabei ist das lineare Polyesterurethan in jeder möglichen Art und Weise wie herkömmliche Kunststoffe thermoplastisch verarbeitbar; das quervernetzte Polyesterurethan kann hingegen entweder durch Spritzgießen oder dergleichen unmit-

telbar in die gewünschte Form gebracht werden oder kann zur Beschichtung eines Gegenstandes dienen, wonach weitere Verarbeitungsschritte – wie Schneiden in Folien oder ähnliches – erfolgen können.

Die Polymere sind als dünne flexible und aufwickelbare Bahnen herstellbar. Es sind auch Verbundfolien mit Papier oder überhaupt Beschichtungen von Papier möglich. Das Papier kann, mit Polyesterurethan beschichtet, nach wie vor beschrieben werden und wird hierdurch widerstandsfähiger, d. h. wasser- und schmutzabweisend, bleibt aber weiterhin flexibel. Andere Materialien wie etwa Stärke können ebenfalls mit den erfindungsgemäßen bioabbaubaren Polyesterurethanen überzogen werden, wodurch diese widerstandsfähiger werden. Auch werden durch Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen die hygroskopischen Eigenschaften verbessert, und die Sprödigkeit von auf Stärke basierenden Polymaterialien nimmt deutlich ab.

Die erfindungsgemäßen Polyesterurethane können auch jedem beliebigen Material in beliebigen Mischungsverhältnissen zugesetzt werden, um diesem hydrophobe Eigenschaften zu verleihen.

Ein weiteres Einsatzgebiet ist als Verpackungsmaterial, beispielsweise von Lebensmitteln, wobei sonst unumgängliche, toxisch oder gesundheitlich bedenkliche Additive, wie beispielsweise Weichmacher, gänzlich vermieden werden können. Im Getränkebereich ist von Kunststoffflaschen bekannt, daß aus diesen Inhaltsstoffe oder Hilfsmittel in die enthaltenen Getränke extrahiert werden, was besonders bei erhöhter Raumtemperatur beobachtet wurde. Auch bei der in Supermärkten üblichen Folienverpackung von Fleisch kann es zu unerwünschter Aufnahme von Fremdstoffen aus dem Kunststoff kommen sowie zur Anreicherung bevorzugt in fetthaltigen Lebensmitteln. Bei den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen können keine schädlichen Substanzen in die Lebensmittel übertreten, wie es bei anderen Kunststoffen, insbesondere deren Additiven zum Teil der Fall ist. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß die Polyesterurethane wasser- und wasserdampfdurchlässig sowie aroma- und fett dicht sind.

Ein besonders wichtiger Sektor, auf dem die erfindungsgemäßen Polyesterurethane eingesetzt werden können, ist die Galenik. Die Darreichungsform eines Medikaments beeinflußt Art, Dauer, Richtung und Stärke der Wirkung der Pharmaka. Daher können die Polyesterurethane, deren Bioabbaubarkeit beispielsweise im quervernetzten Produkt gezielt verlängert oder verkürzt werden kann, für die orale oder rektale Verabreichung eingesetzt werden. In Frage kommen hier Pulver, Granulate, Tabletten, Pillen, Pastillen, Dragées, Kapseln oder Zäpfchen, wobei innerhalb eines bestimmten Zeitraums der enthaltene Arzneistoff verzögert freigesetzt werden soll.

Auf dem medizinischen Sektor sind die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Implantate aller Art oder auch für Nahrung, die sich im Laufe der Zeit auflösen sollen, von besonderer Bedeutung.

Selbstverständlich ist auch die Herstellung üblicher Gebrauchsgegenstände möglich, wie Taschen, Tüten, Dosen, Flaschen, Buchhüllen oder ähnliches.

Bei den bioabbaubaren, quervernetzten Polyesterurethanen kommt neben den bereits genannten Einsatzzwecken noch hinzu, daß durch Einstellung des Vernetzungsgrades die gewünschten Eigenschaften gezielt erreicht werden können. Je nach Vernetzung gelangt man so zu hart- oder weichgummiartigen Polymeren, die vielseitig, beispielsweise als Hilfs- oder Verdickungsmittel verwendbar, aber immer biologisch abbaubar sind. Die quervernetzten Polyesterurethane können derart ausgebildet werden, daß sie zum Beispiel als Reifen für Autos, Fahrräder oder dergleichen eingesetzt werden können, die wie alle anderen erfindungsgemäßen Polymere sogar vollständig durchsichtig sind.

Durch einen geeigneten Vernetzungsgrad können die erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethane auch als Klebstoffe verwendet werden. Diese Art Alleskleber ist lösungsmittelfrei, toxikologisch völlig unbedenklich und biologisch vollständig abbaubar. Es können hier in einfacher Weise mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen Klebblätter hergestellt werden. Diese besitzen zudem ein optisch gutes Erscheinungsbild, da sowohl die Klebeschicht als auch die beschichtete Schicht – beide aus dem erfindungsgemäßen Material herstellbar – transparent sind.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Polyesterurethane für den jeweiligen Zweck mit entsprechenden Farbstoffen angefärbt werden, wobei u. a. Lebensmittelfarbstoffe zu erwähnen wären.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Weitere Vorteile, Eigenschaften und Besonderheiten der erfindungsgemäßen Polyurethane werden anhand der beigefügten Figuren näher erläutert. Hierin zeigt:

Fig. 1 die Molekulargewichtsänderung bei der Transesterifikation im erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 2 die Molekulargewichtsänderung bei der Polymerisation der Oligomere mit 1,6-Hexamethylen-diisocyanat im erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 3A–3C ^1H -NMR-Spektren von erfindungsgemäßen Oligodiolen;

Fig. 4 ^1H -NMR-Spektrum eines erfindungsgemäßen Makrodiols;

Fig. 5 IR-Spektrum eines erfindungsgemäßen vernetzten Polyesterurethans;

Fig. 6 eine allgemeine Zerreißeckungskurve für Kunststoff;

Fig. 7 eine Abreißkurve eines linearen erfindungsgemäßen Polyesterurethans;

Fig. 8 den Effekt der Hydrolyse auf das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterurethane;

Fig. 9 die enzymatische Biodegradation der erfindungsgemäßen Polyesterurethane;

Fig. 10A–10E die Biodegradation der erfindungsgemäßen Polyesterurethane, von Biopol® sowie von Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch und

Fig. 11 die graphische Darstellung des Gewichtsverlusts der erfindungsgemäßen Polyesterurethane durch Biodegradation.

Die aus Makrodiolen synthetisierten thermoplastischen Polyesterurethane, die mit und ohne racemische 3-Hydroxybuttersäure herstellbar sind und sich aus verschiedenen Diolen, umgesetzt mit Diisocyanat, ableiten sowie ihre Blockcopolymeren mit aliphatischen Oligoester-Segmenten besitzen gute Verarbeitbarkeit, Flexibilität, Zähigkeit und Biodegradierbarkeit. Diese Eigenschaften werden anhand der Figuren näher dargestellt.

Fig. 1 zeigt die Molekulargewichtsänderung während der Transesterifikationsreaktion der Oligomeren von Ethyl-3-hydroxybutyrat (3HB) und Dianhydro-D-glucit, umgesetzt mit 1 Gew.-% $\text{Bu}_2\text{Sn=O}$; und Fig. 2 zeigt die Molekulargewichtsänderung während der Polymerisationsreaktion des Makrodiols, aufgebaut aus den Bausteinen: Ethyl-3-hydroxybutyrat/ ϵ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit mit 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, durchgeführt ohne Katalysator, die zu ei-

nem erfindungsgemäßen Polyesterurethan führt. Aus den beiden Kurven läßt sich die stetige Zunahme des Molekulargewichts feststellen, bis es auf einem annähernd gleichen Niveau bleibt, wodurch angezeigt wird, daß die Umsetzung abgeschlossen ist.

Die synthetisierten Polyesterurethane besitzen – wie aus Fig. 2 ersichtlich – Molekulargewichte bis hinauf zu $\bar{M}_n = 1,08 \times 10^5$ gpc sowie eine relativ hohe Polydispersität von $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,57$ bis $2,36$ gpc. Sie besitzen darüberhinaus einen breiten Schmelzbereich von 310 K bis 440 K_{DSC} und $T_g = 259,37$ bis ca. 288,85 K_{DSC}. Die Zersetzungspunkte liegen um 600 K_{TG}.

Die in den Fig. 3A bis 3C, 4 und 5 dargestellten ¹H-NMR-Spektren und das IR-Spektrum werden bei den Herstellungsbeispielen der einzelnen Verbindungen behandelt.

In Fig. 6 ist eine übliche Zerreißeckungskurve für Kunststoffe dargestellt, aus der die Dehnung bis zum Bruch eines herkömmlichen Kunststoffes hervorgeht.

Fig. 7 zeigt eine Abreißkurve eines erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethans zusammengesetzt aus den Bausteinen ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat, wobei $x+y = 0$ und $2 \leq 1+m \leq 60$ ist. Der Abreißversuch wurde in einer Zwick Prüfmaschine bei 25°C mit einer Testgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt, wobei die Datenbearbeitung mit Zwick PC-Software "Z 703b" durchgeführt wurde. Für den Versuch wurde eine Probefolie mit den folgenden Parametern verwendet:

Dicke a 0,0850 mm
Breite b 4,2000 mm
Querschnitt 0,3570 mm²
Meßlänge 13,79 mm

Es wurden die nachfolgenden Prüfergebnisse gefunden:

F-max 5,731 N
Weg bei F_{max} 895,36%
Sigma-wahr 159,79 Mpa
Sigma 100 0,00 Mpa

Fig. 7 zeigt demnach, daß das erfindungsgemäße Polyesterurethan ein hohes Dehnungsvermögen besitzt, wobei hohe Dehnung gleichzeitig Zähigkeit des Materials bedeutet, im Gegensatz zu Materialien mit Sprödigkeit, die hier nicht vorliegt. Beispielsweise zeigt Biopol® nur eine Dehnung von ca. 3%, d. h. das erfindungsgemäße Material ist dem im Handel erhältlichen bakteriellen Produkt bei weitem überlegen.

Es wurden zahlreiche Abreißversuche durchgeführt und die ermittelten Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Zerreißeckigkeit von biologisch abbaubaren Polymeren im Vergleich zu erfindungsgemäßen Polyesterurethanen

bioabbaubares Polymer	Zerreißeckspannung (MPa)	Zerreißeckdehnung (%)
Polyesterurethan (BCG)	12,69	571,0
Polyesterurethan (CG)	26,72	793,6
Biopol®	24,70	6,2
PHO	10,03	540,4
(50/50)-Gemisch von Polyesterurethan (CG) und Biopol®	28,54	676,0

Die in Klammern angegeben Buchstaben stehen für die Bausteine, aus denen die Polyesterurethane aufgebaut sind:

B.....3-Hydroxybuttersäure
C.....ε-Caprolacton
G.....Dianhydro-D-glucit
PHO.....Poly-3-hydroxyoctanoat
*.....erfindungsgemäß

Tabelle 2 zeigt, daß die Zerreißeckspannung und -dehnung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane sich bei $\sigma = 26,72$ Mpa und 763,60% der jeweiligen Startlänge bewegen. Die Sprödigkeit, wie sie bakteriell hergestellte Polyester aufwei-

sen, konnte durch die erfindungsgemäßen Polyesterurethane beseitigt werden. Insbesondere ist die Zerreißdehnung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane überraschend gut und dem bakteriell hergestellten Biopol® weit überlegen. Darüberhinaus zeigt auch eine Mischung von Biopol® mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen außerordentlich gute Eigenschaften.

- 5 Die erfindungsgemäßen synthetischen Polyesterurethane sind durch Enzyme, Mikroorganismen und auch Hydrolyse abbaubar, wie die folgenden Figuren im einzelnen veranschaulichen:

Der Effekt der Hydrolyse auf das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterurethane aus 3-Hydroxybuttersäure, 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-mannit und 1,6-Hexamethylendiisocyanat in Pufferlösung (pH = 7,0) bei 36°C ist in Fig. 8 gezeigt. Die Filmprobe zeigt nach 9 Wochen Hydrolyse nur noch 64% des Molekulargewichts ($\bar{M}_n = 8,42 \times 10^3$) des ursprünglichen Werts ($\bar{M}_n = 13,07 \times 10^3$), die Masse wurde aber hierdurch nicht beeinträchtigt.

- 10 Fig. 9 zeigt die enzymatische Biodegradation des erfindungsgemäßen Polyesterurethans aus Fig. 8 verglichen mit den bakteriellen Polymeren, aufgebaut aus 3-Hydroxybuttersäure- und 3-Hydroxyvaleriansäure-Bausteinen, ähnlich zu den Blockpolymeren aus der EP 0 696 605 A1, in Pufferlösung (pH = 7) mit Lipase aus *Rhizopus delemar* (200 µg/ml) bei 25°C.

- 15 Zur Veranschaulichung der Vorgänge, wie sich beispielsweise eine Folie aus erfindungsgemäßen Polyesterurethanen durch Biodegradation abbaut, wurde folgender Test durchgeführt:

Folienproben mit einer Größe von 1 cm² und einer Dicke von ca. 0,1–0,2 mm von erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethanen, Biopol® und Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch wurden jeweils für 4 Wochen in einem Blumentopf bei 17°C aufbewahrt und die Folie anschließend kontrolliert und fotografiert. Die Figuren zeigen im einzelnen die Biodegradation nach 4 Wochen des folgenden Produkts:

- 20 Fig. 10A lineares Polyesterurethan, aufgebaut aus den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat;

Fig. 10B lineares Polyesterurethan, aufgebaut aus den Bausteinen ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat;

- 25 Fig. 10C Biopol®, d. h. ein Copolyester mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure und 3-Hydroxyvaleriansäure;

Fig. 10D Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch (50/50), d. h. die Zusammensetzungen aus Fig. 10B und 10C wurden vermischt.

Fig. 10E zeigt den biologischen Abbau eines quervernetzten Polyesterurethans, ebenfalls aufgebaut aus den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat (Überschuß), das in Form eines 1 cm² großen Films einer Dicke von ca. 0,1–0,2 mm in einen Blumentopf bei 17°C für 4 Wochen aufbewahrt und anschließend fotografiert wurde. Hieraus läßt sich ohne weiteres ableiten, daß einerseits die biologische Abbaurate des quervernetzten Polyesterurethans im vorliegenden Beispiel sehr viel kleiner ist als die des linearen Polyesterurethans, andererseits, daß die Biodegradation von Biopol® schneller erfolgt.

- 35 Fig. 11 zeigt in graphischer Darstellung den Gewichtsverlust der erfindungsgemäßen Polyesterurethane durch biologischen Abbau, verglichen mit anderen Polymeren. Es wurden hier mehrere erfindungsgemäße Polyesterurethane mit x + y = 10 und l + m = 6, aufgebaut aus den in der Legende zu Fig. 11 angegebenen Bausteinen hinsichtlich ihrer Bioabbaubarkeit untersucht. Ferner ist das in der Polyesterurethan/Biopol® Mischung (50/50) enthaltene erfindungsgemäße Polyesterurethan aus den Bausteinen ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat aufgebaut.

- 40 Bei dem ferner untersuchten BioBag-Material handelt es sich um ein Produkt unter der eingetragenen Marke PA-CLAN® der Folien- und Handelsprodukt GmbH aus Henfenfeld, das ausschließlich aus Pflanzenstärke besteht und derzeit die einzige im Handel erhältliche kompostierbare und damit biologisch abbaubare Tüte, die äußerlich mit Kunststoff vergleichbar ist. Nachteilig bei diesem umweltfreundlichen Material ist, daß es außerordentlich teuer herzustellen ist und darüberhinaus oberhalb von 35°C nicht stabil ist. Auch ist die durchsichtige Tüte gegen Wasser und Sonneneinstrahlung empfindlich.

- 45 Insgesamt ergibt sich hieraus, daß alle erfindungsgemäßen Polymere vergleichbare Abbauraten besitzen. Sie werden schneller abgebaut als Stärkopolymere, bakterielle Poly-3-hydroxyoctansäure (PHO) und synthetische Polyamide, aber wesentlich langsamer als Biopol®.

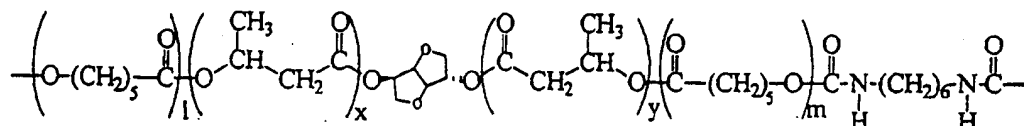
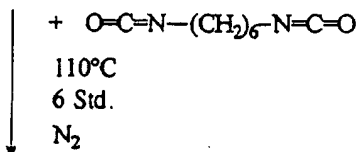
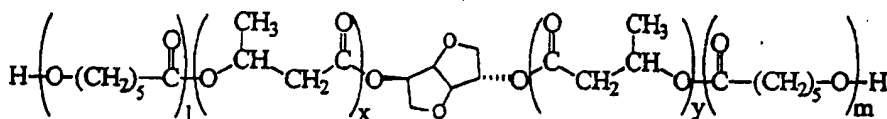
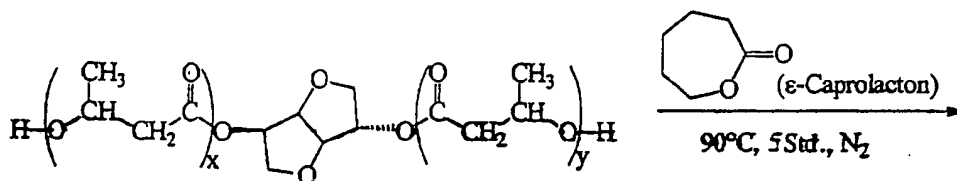
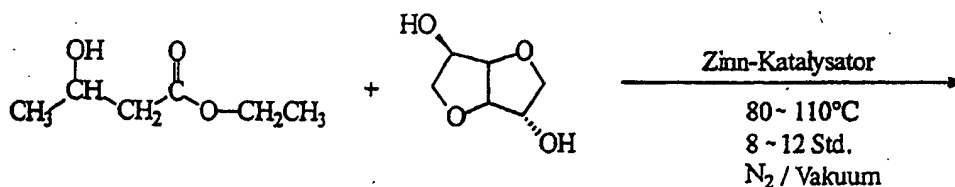
Nachfolgend wird die Herstellung der einzelnen erfindungsgemäßen Polyesterurethane in Beispielen detailliert erläutert, wobei diese Beispiele selbstverständlich den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht beschränken, sondern nur zur Veranschaulichung dienen sollen.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung eines linearen Polyesterurethans

Die biologisch abbaubaren linearen Polyesterurethane mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat wurden gemäß dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema dargestellt:



Die Herstellung wurde dabei wie folgt durchgeführt:

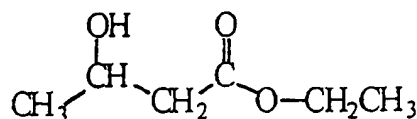
1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (R,S)-3-Hydroxycarbonsäureestern

Zu einem 0,5 molaren Ansatz benötigte man 44 g eines mit Kupfer(II)acetat aktivierten Zink-Kupfer-Komplexes. Dazu wurden 40 g pulverisiertes Zink und 4 g Kupfer(II)acetat in 50 ml konzentrierter Essigsäure ca. 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Essigsäure abdekantiert und der Zn-Cu-Komplex mit Wasser und trockenem Ether gewaschen. Ein nachträgliches Trocknen an der Ölpumpe erhöhte die Reaktivität.

In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer wurde der pulverisierte Zn-Cu-Komplex in 200 ml absolutem Benzol vorgelegt. Man erwärmte langsam bis zum Sieden und läßt eine Mischung aus 0,5 mol des entsprechenden Aldehyds und 88 g (0,53 mol) Bromessigsäureethylester so zutropfen, daß das Sieden ohne weiteres Heizen aufrechterhalten wurde. Das Anspringen der Reaktion zeigte sich in starkem Schäumen und hoher Wärmeentwicklung. Nach dem Zutropfen (ca. 1 h) wurde das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde gerührt, bis es sich auf Raumtemperatur abgekühlt hatte.

Das Reaktionsgemisch wurde dann mit einer Kältemischung (Eis/Vihsalz) auf ca. -10°C abgekühlt. Es wurden ca. 100 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure so zutropfen, daß die Innentemperatur 35°C nicht überschritt. Die organische Schicht wird abgetrennt und zweimal mit ca. 300 ml Wasser neutral gewaschen. Anschließend trocknete man über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der 3-Hydroxycarbonsäureethylester durch Vakuumdestillation gereinigt.

1.1.1 Darstellung von 3-Hydroxybuttersäureethylester



Ansatz:

40 g Zinkpulver

4 g Kupfer(II)acetat

50 ml Essigsäure(conc.)

100 ml Benzol(abs.)

29 ml (0,5 mol) Acetaldehyd

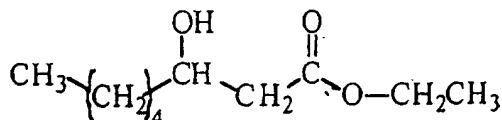
54 ml (0,5 mol) Bromessigsäureethylester

40 g Zinkpulver, 4 g Kupfer(II)acetat und 50 ml Essigsäure (conc.) wurden in einem Kolben mit Trockenrohr zusammengegeben und bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Es wurde mit 100 ml abs. Benzol unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 29 ml (0,5 mol) Acetaldehyd und 54 ml (0,5 mol) Bromessigsäureethylester unter Rühren langsam zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Es wurde abgekühlt und halbkonzentrierte Schwefelsäure im Kaltbad langsam zugetropft. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert war, wurde das Produkt unter Vakuum destilliert.

Ausbeute: 50 ml (0,38 mmol) = 76% d. Th.

 ^1H -NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl_3 mit 1% TMS-Standard δ : 0,9–1,7 ppm(t), 2,3–2,7 ppm(d), 3,6–3,9 ppm(s), 3,9–4,5 ppm(m)

1.1.2 Darstellung von 3-Hydroxyoctansäureethylester



Ansatz:

150 g Zinkpulver

15 g Kupfer(II)acetat

100 ml Essigsäure(conc.)

100 g (1 mol) 1-Hexanal

120 ml Bromessigsäureethylester

200 ml Toluol(abs.)

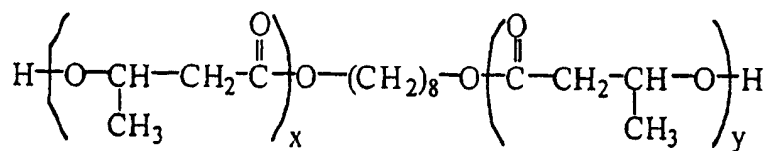
150 g Zinkpulver, 15 g Kupfer(II)acetat und 100 ml Essigsäure (conc.) wurden in einem Kolben mit Trockenrohr zusammengegeben und bei Raumtemperatur 40 Min. gerührt. Nachdem es mit Wasser neutral gewaschen war, wurde es mit Aceton und Ether gewaschen und getrocknet. Auf den Zn-Cu-Komplex wurden 200 ml abs. Toluol zugegeben und eine Mischung von 120 ml Bromessigsäureethylester und 100 g 1-Hexanal bei 100°C langsam zugetropft (ca. 1 Stunde). Es wurde mit Eis abgekühlt, und 5 molare Schwefelsäure wurde zugetropft. Es wurde filtriert, und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert war, wurde das Produkt unter Vakuum destilliert.

Ausbeute: 95,9 g = 51% d. Th.

 ^1H -NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl_3 mit 1% TMS-Standard δ : 0,6–2,0 ppm(m), 2,3–2,7 ppm(d), 3,0–3,5 ppm(s), 3,8–4,9 ppm(m)

1.2 Darstellung der Oligodirole

1.2.1 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und 1,8-Octandiol mit Zinn-Komplex-Katalysator



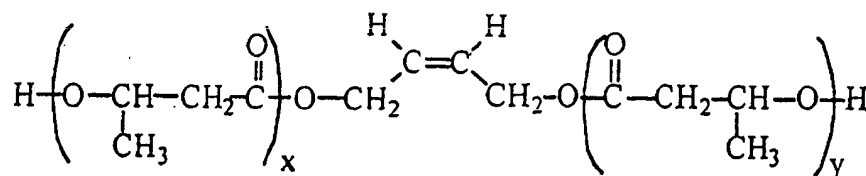
Ansatz:

6,6 g (0,05 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester
 0,73 g (5 mmol) 1,8-Octandiol
 0,073 g (1 Gew.-%) Zinn-Komplex-Katalysator

6,6 g 3-Hydroxybuttersäureethylester, 0,73 g 1,8-Octandiol und 0,073 g (1 Gew.-% vom Gesamtgewicht) Zinn-Komplex als Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Ar-Strom wurde bei 120°C 3 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol durch den Kühler abdestilliert. Unter Vakuum wurde bei 130°C 2 Stunden weitergerührt und der nicht umgesetzte Teil wurde abdestilliert. Das Rohprodukt wurde DC gemessen und durch Säulen-chromatographie gereinigt.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit
 Ausbeute: 3,80 g = 85,78% d. Th.

1.2.2 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und cis-2-Buten-1,4-diol mit n-Dibutylzinnoxid



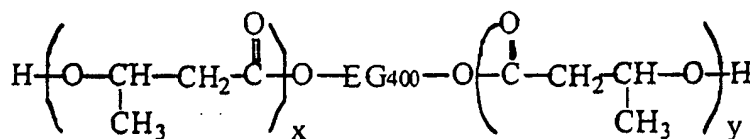
Ansatz:
 6,608 g (0,05 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester
 0,13 g (1,46 mmol) cis-2-Buten-1,4-diol
 0,068 g (1 Gew.-%) n-Dibutylzinnoxid

6,608 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethylester und 0,068 g (1 Gew.-% vom Gesamtgewicht) n-Dibutylzinnoxid Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Ar-Strom wurde bei 110°C 11 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol wurde abdestilliert. Weiterhin wurde unter Vakuum bei 110°C kurz gerührt. Danach wurden 0,13 g cis-2-Buten-1,4-diol mit einer Spritze zugegeben und unter Ar-Strom bei 110°C 5 Stunden weitergerührt, und der Ethylalkohol wurde abdestilliert. Unter Vakuum wurde bei 110°C 2 Stunden weitergerührt und der nicht umgesetzte Teil wurde abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in ca. 10 ml Chloroform gelöst und in 200 ml kaltem n-Hexan zweimal ausgefällt. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert war, wurde das Oligomer unter Hochvakuum 10 Stunden getrocknet.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit
 Ausbeute: 3,75 g 84,56% d. Th.

¹H-NMR-Messung: Lösungsmittel (CDCl₃) mit 1% TMS-Standard (siehe Fig. 3A)
 δ : 0,7–1,5 ppm(m), 2,0–2,8 ppm(m), 3,4–3,8 ppm(s), 3,9–4,4 ppm(m), 4,5–4,9 ppm(d), 5,0–5,6 ppm(m), 5,6–5,9 ppm(t)

1.2.3 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und Ethylenglykol-400 mit Zinn-Komplex-Katalysator



Ansatz:
 13,22 g (0,1 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester
 2,0 g (5 mmol) Ethylenglykol 400("EG₄₀₀")
 0,132 g Zinn-Komplex Katalysator
 (1 Gew.-% von 3HB-ethylester)

13,22 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethylester, 2,0 g Ethylenglykol 400 und 0,068 g (1 Gew.-% von 3-Hydroxybuttersäureethylester) Zinn-Komplex Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Stickstoff-Strom wurden bei 110°C 7 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol wurde durch den Kühler abdestilliert. Danach wurde unter Vakuum bei 110°C 2 Stunden gerührt. Der nicht reagierende Teil wurde unter Hochvakuum abdestilliert. Dann wurde das Rohprodukt von einer Chloroformlösung in kaltem n-Hexan zweimal ausgefällt. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert war, wurde das Oligomer unter Vakuum bei Raumtemperatur 10 Stunden getrocknet.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit

Ausbeute: 6,37 g = 41,86% d. Th.

¹H-NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl₃ mit 1% TMS-Standard (siehe Fig. 3B)

δ: 0,7–1,7 ppm(m), 2,1–2,8 ppm(m), 3,2–3,5 ppm(s), 3,5–3,8 ppm(s), 3,8–4,5 ppm(m), 4,8–5,7 ppm(m)

1.3 Herstellung eines Makrodiols

1.3.1 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester, ε-Caprolacton und Dianhydro-D-glucit mit Zinn-Komplex-Katalysator

Ansatz:

154,34 g (1,17 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester

8,55 g (0,58 mol) Dianhydro-D-glucit

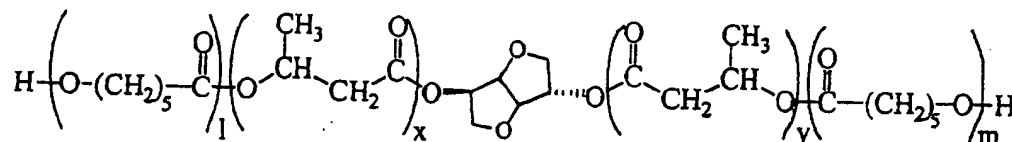
133,56 g (1,17 mol) ε-Caprolacton

1,54 g (1 Gew.-% Dibutylzinnoxid (Katalysator) des Ethylesters)

154,34 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethylester, 8,55 g Dianhydro-D-glucit und 1,54 g Dibutylzinnoxid-Katalysator wurden bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffschutzgasatmosphäre in einen mit einer Destillationsapparatur versehenen Zweihalskolben gegeben. Es wurde bei 110°C unter einem Stickstoffstrom 2 Stunden gerührt und freigesetztes Ethanol wurde abdestilliert. Danach wurde 6 Stunden bei 110°C unter einem Druck von 25 mbar und zum

Schluß 3 Stunden unter Hochvakuum gerührt. Das zähe, hellgelbe Produkt hat ein Molekulargewicht von $\bar{M}_n = 1,725 \times 10^3$ g/mol (GPC).

133,56 g ε-Caprolacton wurden zugegeben und 6 Stunden bei 100°C unter Stickstoff gerührt. Das Produkt wurde dann in Chloroform gelöst und in Cyclohexan ausgefällt, abgetrennt und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Molekulargewicht des Produkts war $\bar{M}_n = 3,702 \times 10^3$ g/mol (GPC). Man gelangte zu einem bifunktionellen Oligomeren der nachfolgenden Formel, wobei $x + y = 18$ und $l + m = 14$ sind:



Der ¹H-NMR-Spektren, aufgenommen in CDCl₃ mit 1% TMS-Standard, des in diesem Beispiel hergestellten Oligodiols und Makrodiols sind in Fig. 3C und Fig. 4 dargestellt und die Spektren dort anhand der Strukturformeln im einzelnen graphisch erläutert.

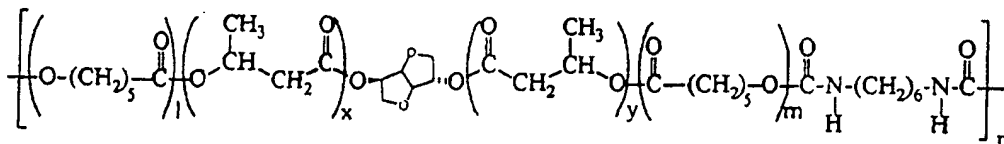
1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung eines erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethans – Polymerisation eines bifunktionellen Oligomers mit 1,6-Hexamethyldiisocyanat

Ansatz:

100,00 g (0,027 mol) bifunktionelles Oligomer

5,05 g (0,03 mol) 1,6-Hexamethyldiisocyanat

100 g bifunktionelles Oligomer wurden in einem mit einem Trockenrohr versehenen Zweihalskolben vorgelegt, und unter Stickstoffschutzgasatmosphäre wurden bei 110°C unter Rühren 5,05 g 1,6-Hexamethyldiisocyanat zugetropft. Nach 6 Stunden war die Reaktion abgeschlossen und das Produkt wurde in Chloroform gelöst, mit Cyclohexan ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Man gelangte damit zu einem linearen Polyesterurethan, beispielsweise mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethyldiisocyanat der nachfolgenden Formel:

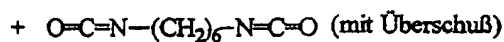
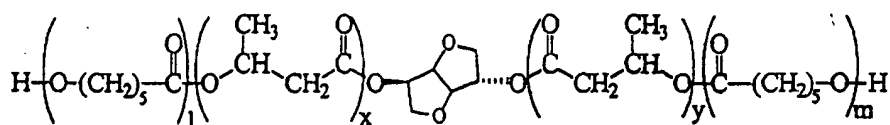


wobei n die Anzahl der Einheiten pro Molekül bedeutet.

Beispiel 2

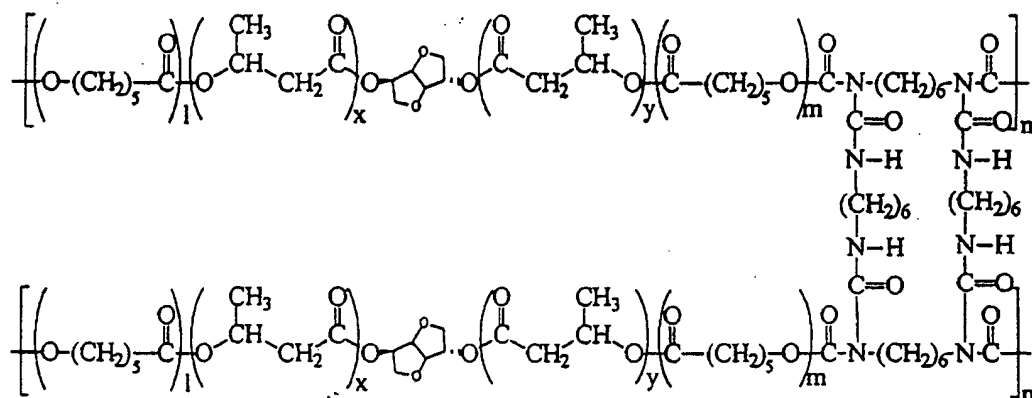
Herstellung eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans

Die biologisch abbaubaren quervernetzten Polyesterurethane, beispielsweise mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethyldiisocyanat, stellvertretend für alle anderen erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethane, wurden nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema dargestellt:



110°C

15 Std.

N₂

wobei n die Anzahl der Einheiten pro Molekül bedeutet.

Die Darstellung wurde hierbei wie folgt durchgeführt:

2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans

Ansatz:

10 g (2,7 mmol) Bifunktionelles Oligomer

1,2 g (7,1 mmol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat in 3 ml Chloroform (mit Amylen-Stabilisator)

10 g bifunktionelles Oligomer und 1,2 g 1,6-Hexamethylen-diisocyanat wurden in der kleinen Menge Chloroform (3 ml) gelöst und unter Schutzgas (Stickstoff) und einem Rückflußkühler mit Trockenrohr 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand wurde weitere 5 Stunden bei 120°C ohne Rühren erhitzt. Das Produkt ist ein durchsichtiges, gummiartiges Elastomer.

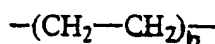
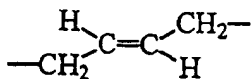
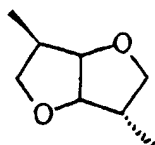
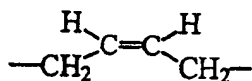
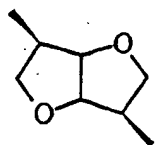
Die allgemeinen Arbeitsvorschriften in den vorangehenden Beispielen verstehen sich als universell anwendbar zur Herstellung aller beanspruchter erfindungsgemäßer Verbindungen; nicht explizit beschriebene Verbindungen sind dem Fachmann im Rahmen der Offenbarung geläufig.

2.2. Spektroskopische Daten

Exemplarisch wird in Fig. 5 ein IR-Film-Spektrum eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans abgebildet. Es handelt sich um ein quervernetztes Polyesterurethan aus den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure-ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit, quervernetzt mit 1,6-Hexamethylen-diisocyanat.

Die folgenden Schwingungen wurden gemessen:

IR-Messung (Film) (die Bezeichnung der Schwingungen A bis H geht aus Fig. 5, die das IR-Spektrum zeigt, hervor):

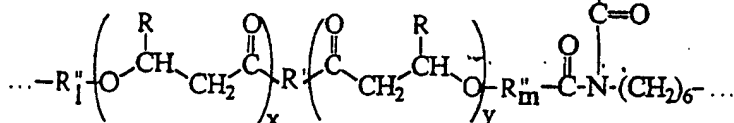
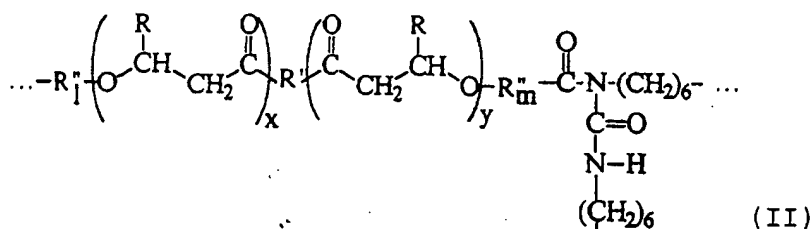


mit $a = 2$ bis 12 und $b = 200$ bis 3000:

R" ein Ringfunktionsprodukt einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder N-Benzoyloxy-D,L-serin ist;

wobei $1 \leq x+y \leq 60$ und $2 \leq l+m \leq 60$ ist.

2. Bioabbaubare quervernetzte Polyesterurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den linearen Polyesterurethanen mit Einheiten der Formel (I) dadurch hervorgehen, daß sie durch Allophanat-Brücken quervernetzt sind und Fragmente der allgemeinen Formel (II) enthalten:



wobei R, R', R'' und x, y, l und in wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Bioabbaubare Polyesterurethane nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungsgrad die Eigenschaften des Polyesterurethans, insbesondere dessen Bioabbaubarkeitsrate, bestimmt.

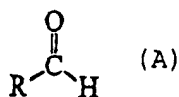
4. Bioabbaubare Polyesterurethane nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt $0 \leq x+y \leq 45$ und $30,2 \leq 1+n \leq 30$ ist.

5. Bioabbaubare Polyesterurethane nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterurethane durchsichtig und flexibel verformbar sind.

6. Bioabbaubare Polyesterurethane nach einem der vorangehenden Ansprüche 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die linearen Polyesterurethane thermoplastische Eigenschaften besitzen.

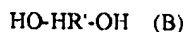
7. Verfahren zur Herstellung bioabbaubarer Polyesterurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

(i) Umsetzung von Bromessigsäureethylester mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel (A):

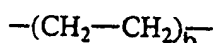
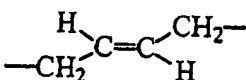
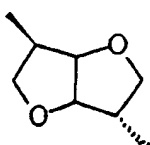
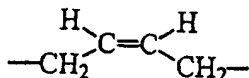
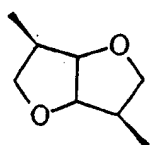


worin R für eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe steht, mit Zink/Kupfer-Katalysator in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel;

(ii) Umsetzung des entstandenen 3-Hydroxybuttersäure-Derivats mit einem α,ω -Diol der allgemeinen Formel (B):

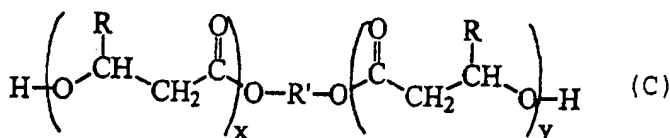


worin R' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



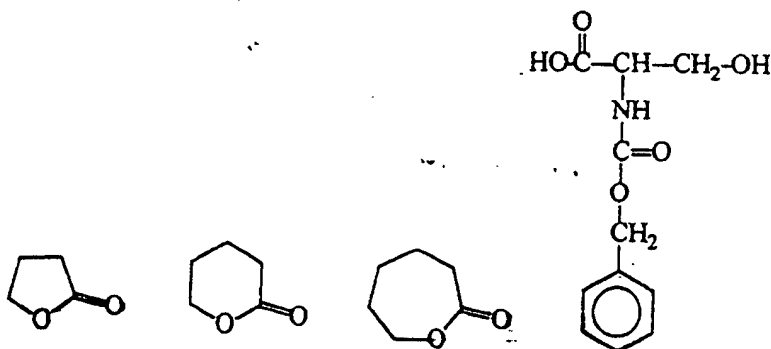
mit $a = 2$ bis 12 und $b = 200$ bis 3000 ;

bei $80\text{--}130^\circ\text{C}$, $8\text{--}15$ Stunden, in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators, unter Schutzgas zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C):

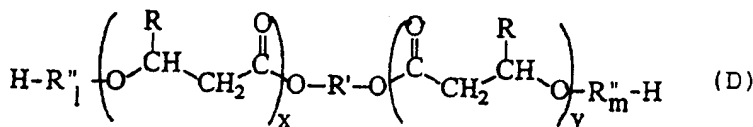


wobei R und R' wie oben definiert sind und $0 < x+y \leq 60$ ist; und für $x+y = 0$ das Oligodiol der allgemeinen Formel (C) das Ausgangsprodukt darstellt;

(iii) Umsetzung des Oligodiols der allgemeinen Formel (C) mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Verbindungen, bestehend aus:



ggf. in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators bei $80\text{--}130^\circ\text{C}$ für $4\text{--}6$ Stunden unter Schutzgas zu einem Makrodiol der allgemeinen Formel (D):



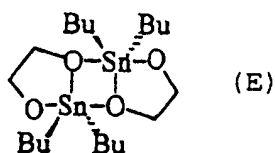
wobei R, R' und R'' wie in Anspruch 1 definiert sind, $0 \leq x+y \leq 60$ und $2 \leq l+m \leq 60$ ist; und

(iv) Umsetzung des Makrodiols der allgemeinen Formel (D) mit 1,6-Hexyldiisocyanat bei $110\text{--}140^\circ\text{C}$ für $6\text{--}15$ Stunden unter Schutzgas zu einem Polyesterurethan.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (iv) äquimolare Mengen 1,6-Hexyldiisocyanat eingesetzt werden, und somit ein lineares Polyesterurethan gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (iv) ein Überschuß an 1,6-Hexyldiisocyanat eingesetzt wird, und somit ein quervernetztes Polyesterurethan gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinnkatalysator-Komplex von Schritt (ii) und (iii) ausgewählt ist aus Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder dem Dimer von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan mit der chemischen Formel (E):



11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinnkatalysator-Komplex von Schritt (ii) und (iii) vorzugsweise das Dimer von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan ist.

12. Verwendung der bioabbaubaren linearen oder quervernetzten Polyesterurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Beschichtungsmaterial, Folie, Film, Laminat, Formkörper, Behälter, Verpackungsmaterial, Coating-Material, Medikamentendarreichungsform und dergleichen.

13. Verwendung nach Anspruch 12 als Beschichtungsmaterial für Papier, Stärke und dergleichen.

14. Verwendung nach Anspruch 12 als Verpackungsmaterial für Lebensmittel aller Art.

15. Verwendung nach Anspruch 12 in Form von Taschen, Tüten, Hüllen und dergleichen.

16. Verwendung nach Anspruch 12 für medizinische Implantate oder in der Galenik in Form von Tabletten, Kapseln, Zäpfchen und dergleichen.

17. Verwendung der bioabbaubaren quervernetzten Polyesterurethane nach einem der Ansprüche 2 oder 3 bis 6 als Klebstoff, Klebeband und dergleichen.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

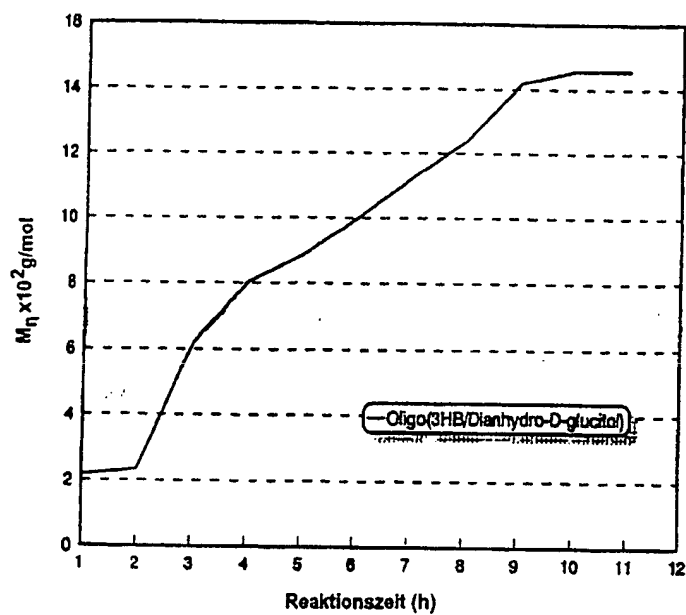


Fig. 1

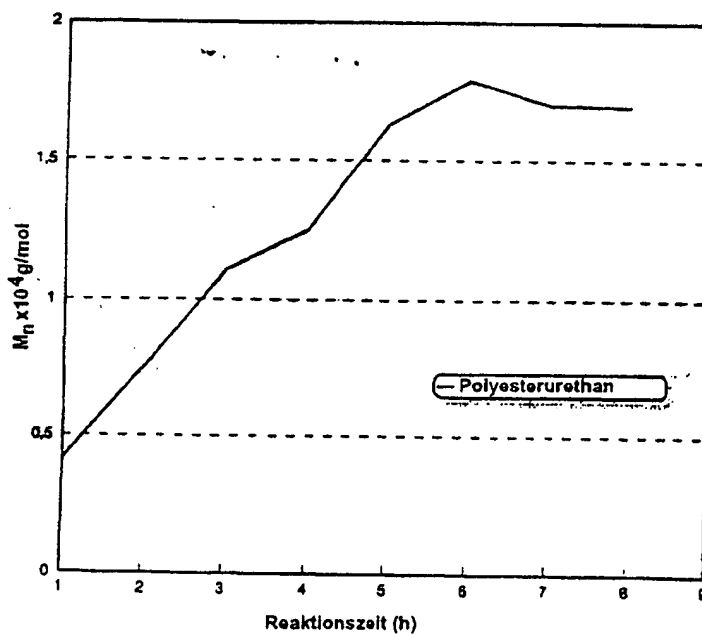


Fig. 2

Fig. 3A

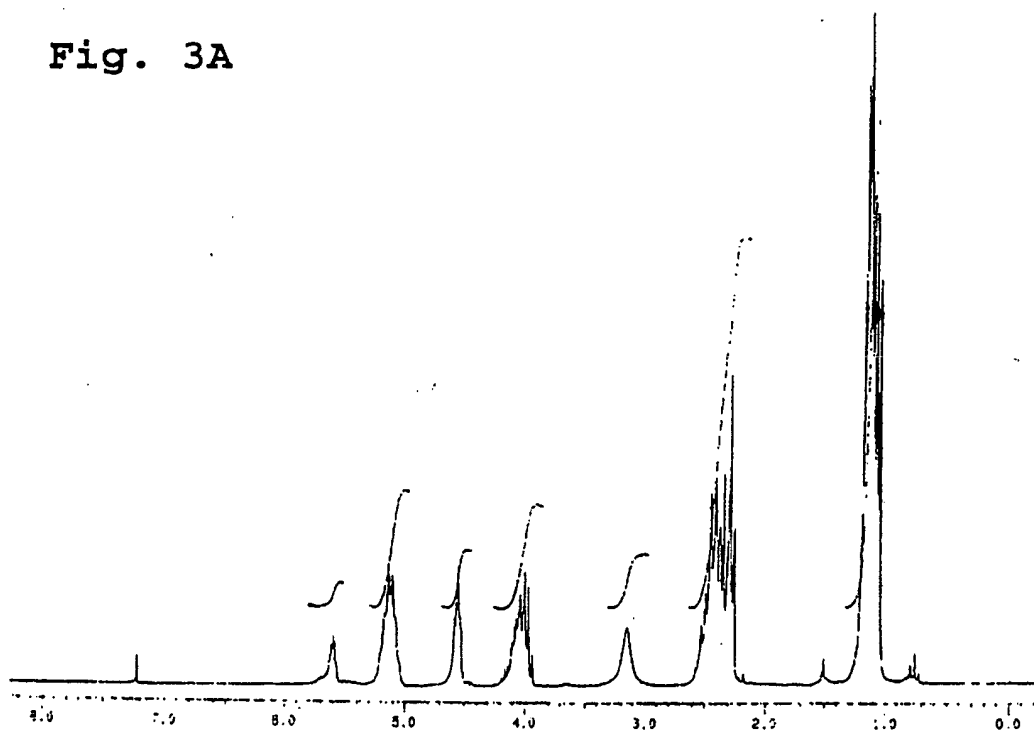


Fig. 3B

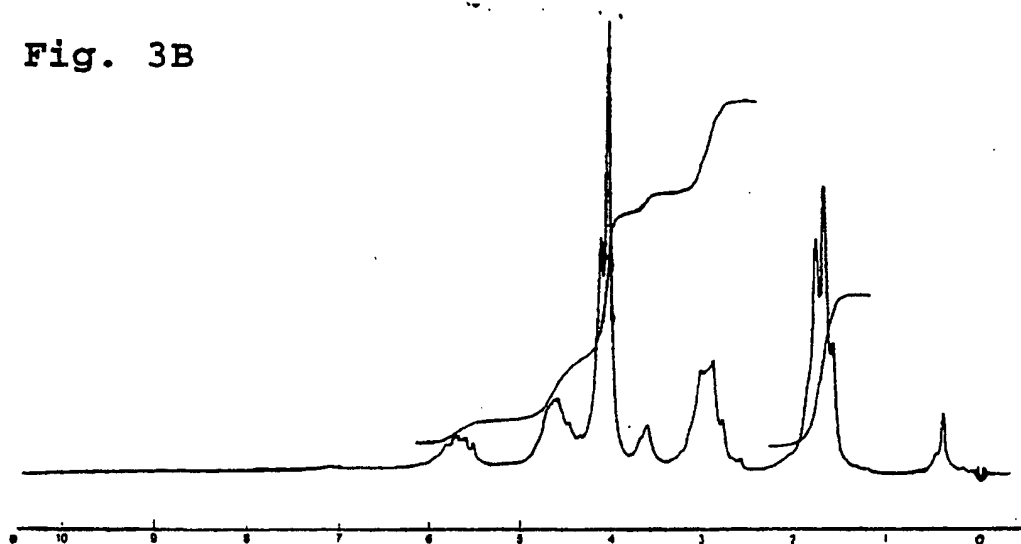


Fig. 3C

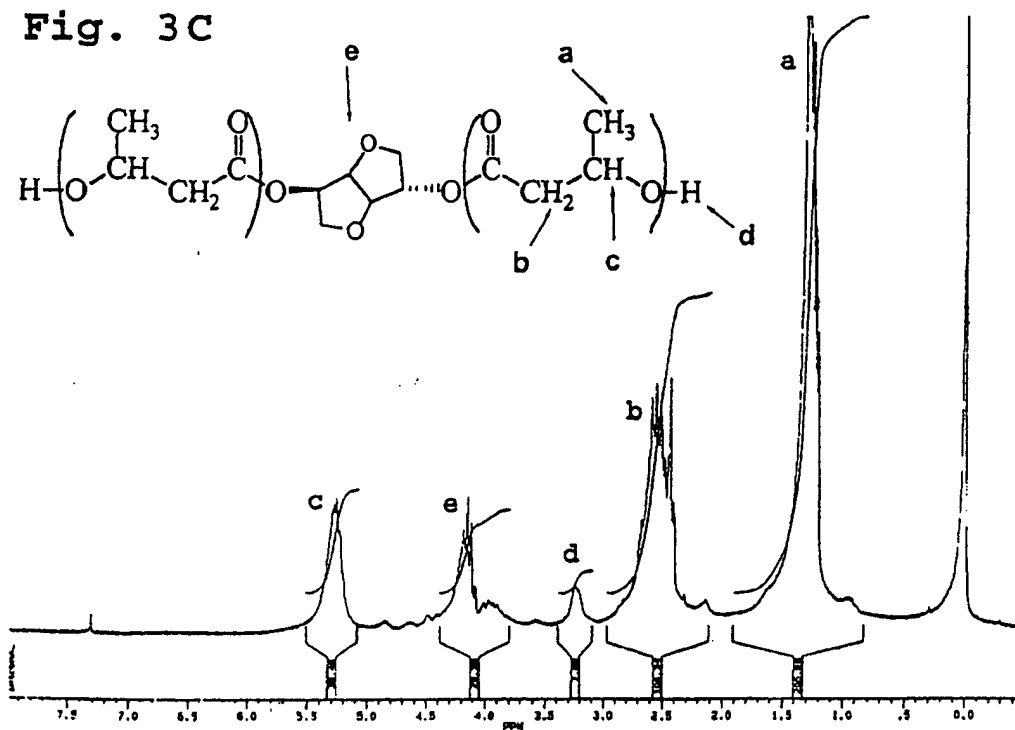
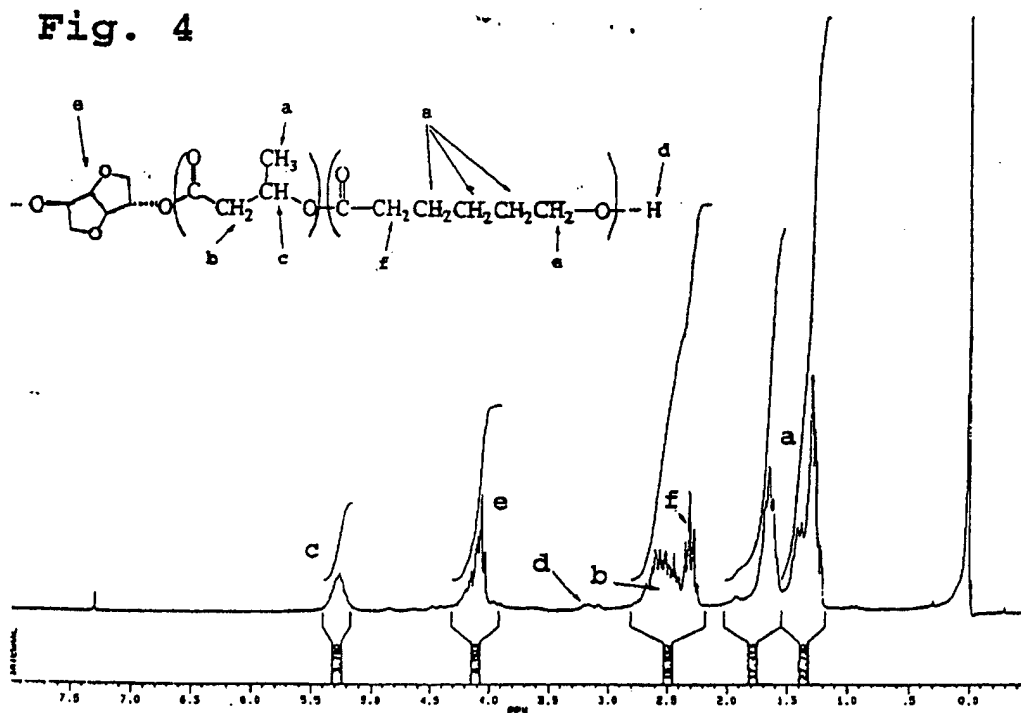


Fig. 4



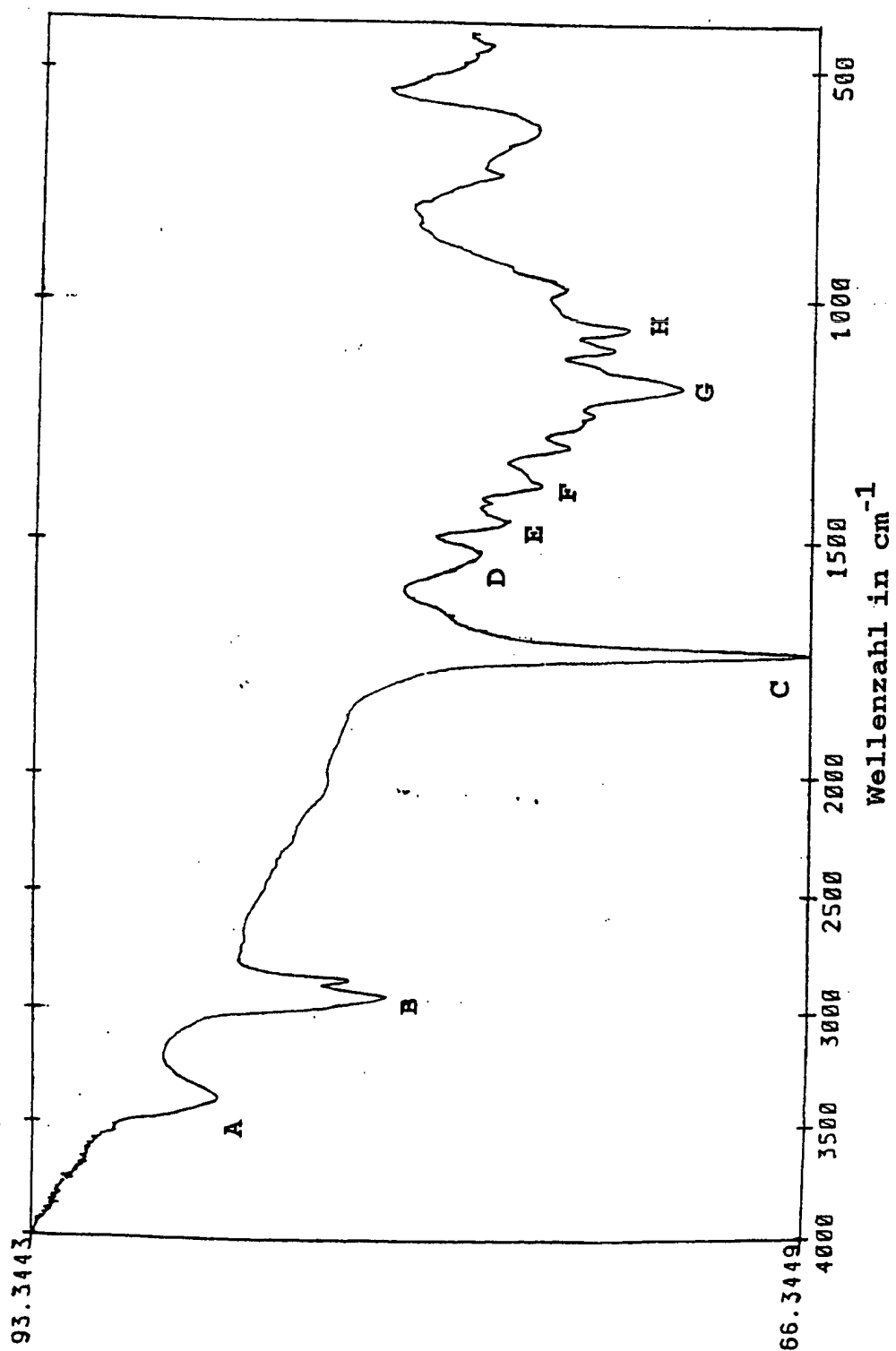


Fig. 5

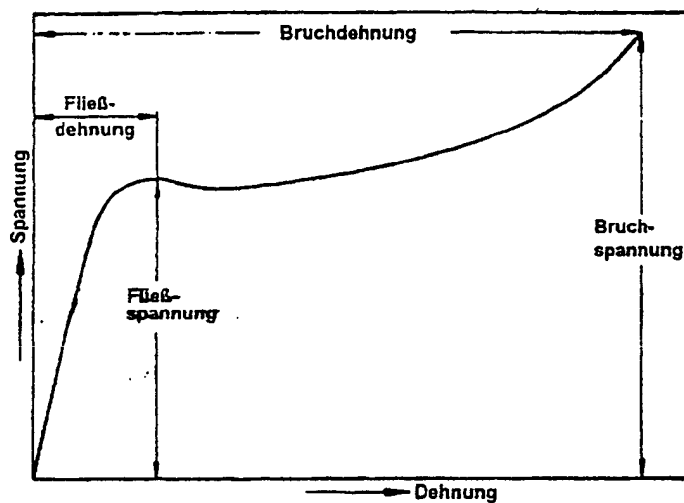


Fig. 6

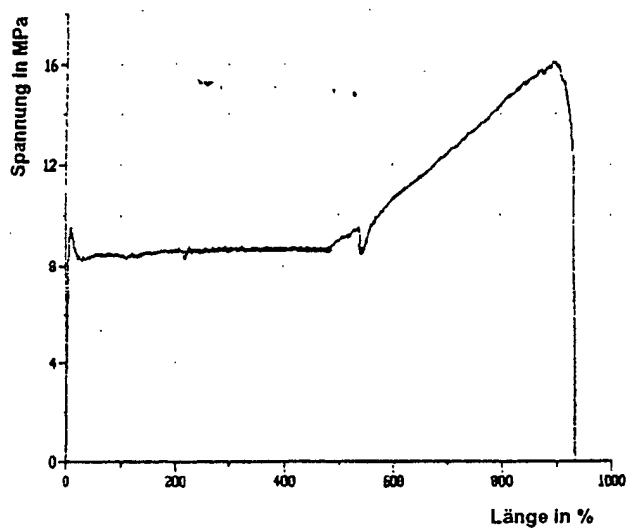


Fig. 7

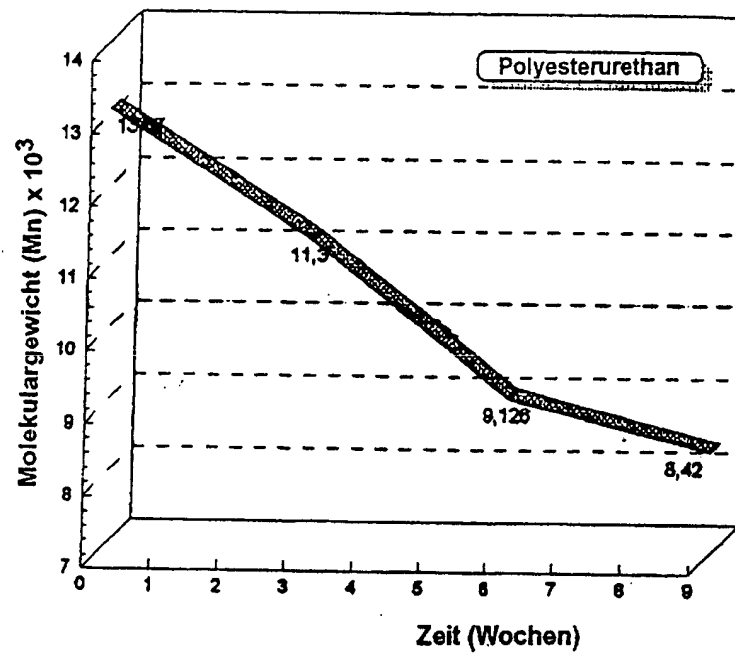


Fig. 8

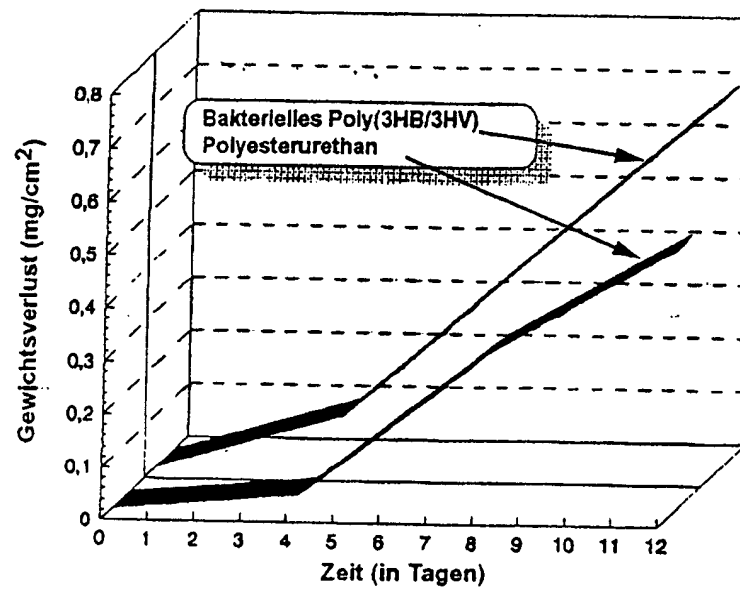


Fig. 9

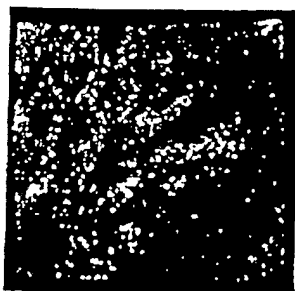


Fig. 10 A

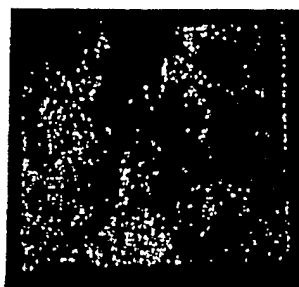


Fig. 10 B

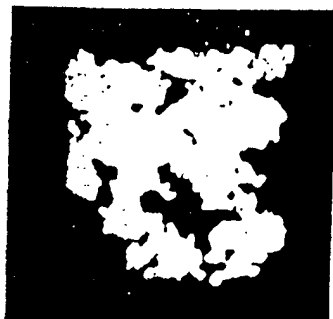


Fig. 10 C

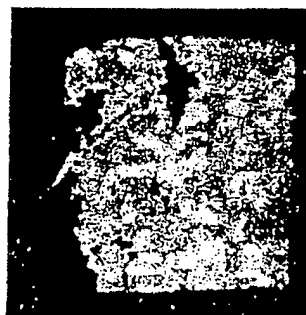
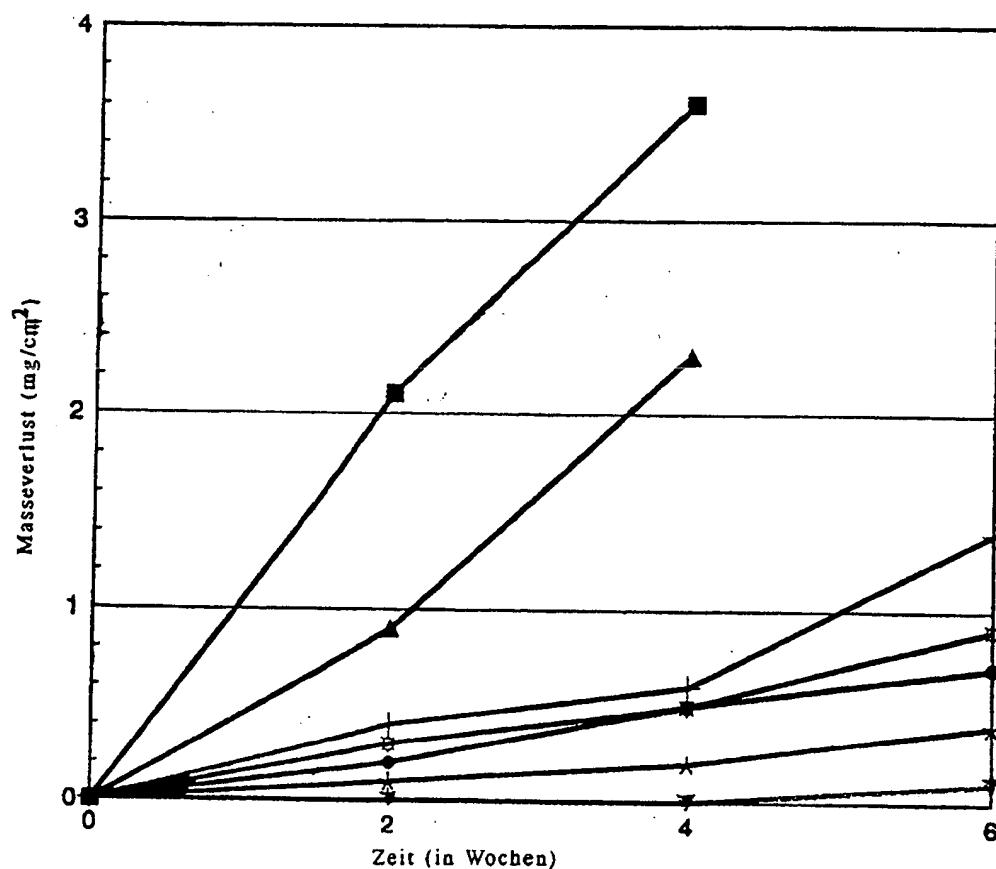


Fig. 10 D



Fig. 10 E



- ✱ lineares Polyesterurethan (3-Hydroxybutyrat/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- ✱ quervernetztes Polyesterurethan (3-Hydroxybutyrat/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- BioBag
- ★ Polyesterurethan-/Biopol®-Mischung (50/50)
- + lineares Polyesterurethan (ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- ✱ PHO
- Biopol®

Fig. 11